

# BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-133968

(43)Date of publication of application : 18.05.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/004

C08F 2/46

G03F 7/00

G03F 7/027

G03F 7/029

(21)Application number : 11-318518

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 09.11.1999

(72)Inventor : MUROTA YASUBUMI

SORORI TADAHIRO

### (54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a photosensitive composition excellent in work efficiency, profitableness and preservation stability, usable as a material of an original plate for a planographic printing plate for scanning exposure adaptable to a CTP system or a planographic printing plate having high sensitivity to the oscillation wavelength of a low-cost short-wavelength semiconductor laser and using a new photopolymerization initiating system having high sensitivity in the wide wavelength range of 350-450 nm.

**SOLUTION:** The photosensitive composition contains (i) a triplet sensitizing dye having its maximum absorption at 350-450 nm wavelength, (ii) an acylphosphine compound and (iii) a compound which reacts under at least one of a radical and an acid, varies at least one of its physical and chemical characteristics and retains the varies characteristic.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

10/11

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-133968

(P 2 0 0 1 - 1 3 3 9 6 8 A)

(43) 公開日 平成13年5月18日 (2001. 5. 18)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テラート* (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 5	G 0 3 F 7/004	5 0 5 2H025
C 0 8 F 2/46		C 0 8 F 2/46	2H096
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 4J011
7/027		7/027	
7/029		7/029	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願平11-318518  
 (22) 出願日 平成11年11月9日 (1999. 11. 9)

(71) 出願人 000005201  
 富士写真フイルム株式会社  
 神奈川県南足柄市中沼210番地  
 (72) 発明者 室田 泰文  
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
 真フイルム株式会社内  
 (72) 発明者 曾呂利 忠弘  
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
 真フイルム株式会社内  
 (74) 代理人 100073874  
 弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性組成物

(57) 【要約】

【課題】 作業性、経済性、保存安定性に優れ、CTPシステムに適合した走査露光用平版印刷版または安価な短波半導体レーザの発振波長に対し高感度な平版印刷版用原版の材料として用いることができ、広く350 nmから450 nmの波長に対し高感度な新規な光重合開始系を用いる感光性組成物を提供する。

【解決手段】 (i) 極大吸収波長を350~450 nmに有する三重項増感色素、(ii) アシルホスフィン化合物及び、(iii) ラジカルおよび酸の少なくともいずれかによって反応し、その物理的および化学的特性の少なくともいずれかが変化して保持される化合物を含有する感光性組成物。

FP04-0358-  
 00WO-XX  
 04.11.02  
 SEARCH REPORT

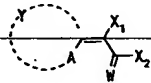
I

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) 極大吸収波長を350～450 nmに有する三重項増感色素、(ii) アシルホスフィン化合物及び、(iii) ラジカルおよび酸の少なくともいずれかによって反応し、その物理的および化学的特性の少なくともいずれかが変化して保持される化合物を含有する感光性組成物。

【請求項2】 (i) 下記一般式(1)で表される増感色素および下記一般式(2)で表される増感色素の少なくともいずれか、(ii) アシルホスフィン化合物及び、(iii) ラジカルおよび酸の少なくともいずれかによって反応し、その物理的および化学的特性の少なくともいずれかが変化して保持される化合物を含有する感光性組成物。

## 【化1】



(一般式1)

(式中、AはS原子もしくは、NR<sub>1</sub>をあらわし、R<sub>1</sub>はアルキル基、アリール基を表し、Yは隣接するAおよび、隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団をあらわし、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、水素原子または一価の非金属原子団であり、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は互いに結合して、色素の酸性核を形成してもよい。WはO原子または硫黄原子をあらわす。)

## 【化2】



(一般式2)

(式中、Ar<sub>1</sub> および Ar<sub>2</sub> はそれぞれ独立にアリール基を表し、-Z-による結合を介して連結している。ここで、Zは-O-又は-S-を表す。また、Wは一般式(1)に示したものと同義である。)

【請求項3】 前記ラジカルおよび酸の少なくともいずれかによって反応し、その物理的および化学的特性の少なくともいずれかが変化して保持される化合物がエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物である請求項1記載の感光性組成物。

【請求項4】 請求項1記載の光重合性組成物を450 nm以下の波長を有するレーザー光で露光することを特徴とする光重合方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規な光開始系、特

2

に、高感度でかつ、安定性に優れた光開始系を含有する感光性組成物に関する。また、本発明は、特に、デジタル信号に基づいた走査露光により製版可能な平版印刷版用原版の材料として優れた感光性組成物に関する。さらに、例えば、光造形、ホログラフィー、カラーハードコピーといった画像形成や、フォトレジスト等の電子材料製造分野、インクや塗料、接着剤等の光硬化樹脂材料用途に利用される感応性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、平版印刷版としては親水性支持体上に親油性の感光性樹脂層を設けた構成を有するPS版が広く用いられ、その製版方法として、通常は、リソフィルムを介してマスク露光(面露光)後、非画像部を溶解除去することにより所望の印刷版を得ていた。

【0003】 近年、画像情報をコンピュータを用いて電子的に処理、蓄積、出力する、デジタル化技術が広く普及し、それに対応した新しい画像出力方式が種々実用されるようになってきた。その結果レーザ光のような指向性の高い光をデジタル化された画像情報に従って走査し、リソフィルムを介す事無く、直接印刷版を製造するコンピュータ トウ プレート(CTP)技術が望まれ、これに適応した印刷版用原版を得ることが重要な技術課題となっている。

【0004】 このような走査露光可能な平版印刷版を得る方式の一つとして、従来より、親水性支持体上にもうけるインク受容性の感光性樹脂層(以下、感光層という)として、感光スピードに優れた光重合系組成物を用いた構成が提案され、既に上市されている。

【0005】 上記光重合性組成物は基本的にはエチレン性不飽和化合物、光重合開始系、バインダー樹脂からなり、画像形成は、光開始系が光吸収し、活性ラジカルを生成、エチレン性不飽和化合物の付加重合を引き起こし、感光層の不溶化を生じるものである。従来の、走査露光可能な光重合性組成物に関する提案の大部分は、感光性に優れた光開始系の使用を開示したものである。

【0006】 これらの光開始系からなる光重合性組成物と光源としてArレーザー(488 nm)やFD-YAGレーザー(532 nm)の様な長波長の可視光源を用いた、従来のCTPシステムに関しては、製版行程の生産性をあげるために、さらに高速で書き込む事が望まれている。

【0007】 一方、近年、例えば、InGaN系の材料を用い、350 nmから450 nm域で連続発振可能な半導体レーザが実用段階となっている。これらの短波光源を用いた走査露光システムは、半導体レーザが構造上、安価に製造出来るため、十分な出力を有しながら、経済的なシステムを構築できるといった長所を有する。さらに、従来のFD-YAGやArレーザーを使用するシステムに比較して、より明るいセーフライト下での作業が可能で感光域が短波な感材が使用できる。

【0008】さらに、感度の高い光開始系を得る事は、広く、イメージング分野において尚、切望される技術である。色素と活性剤からなる光開始系は、活性剤の選択により、上記活性ラジカルの他、酸、塩基を発生する事ができる。しかしながら、350 nmから450 nmの短波長域で走査露光に十分な感度を有する光開始系は現在までに知られていない。

【0009】アシルホスフィン化合物を光開始剤として用いた光重合性組成物は良く知られており、インキ、コーティング材料、印刷版などに用いられている。米国特許第4,292,152号には、重合性組成物の感光性を改良するために、酸化アシルホスフィン開始剤を使用することが記載されている。アシルホスフィン光開始剤は、単独でも用いることができるが、適当な化合物を添加することで増感作用が得られることも知られている。特開平4-220404号にはベンゾフェノンとの組み合わせ、特開平8-305018号にはクマリンやチオフェンとの組み合わせ、W0 97/31051号にはフルオランテンとの組み合わせが開示されている。また、特開平3-296759には、ベンズジチオール型化合物を光重合開始剤として用いる方法が開示されている。これらは確かに高感度であったが十分でなく、また、450 nm以下の波長を有するレーザー光源を用いた場合には実用上十分な感度が得られない。特開平10-101719では、5員ヘテロ環酸性核を有する色素とチタノセンの組み合わせが開示されており、高感度だが、チタノセン自身が550 nm付近まで光吸収を有するため、黄色灯安全性の点で好ましくないのが現状である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、作業性、経済性、保存安定性に優れた、CTPシステムに適した走査露光用平版印刷版または安価な短波半導体レーザーの発振波長に対し高感度な平版印刷版用原版の材料として用いられる感光性組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、広く350 nmから450 nmの波長に対し高感度な新規な光重合開始系を用いる感光性組成物を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく、短波長光で対応でき、カブリ（黄色灯安全性）の問題がない光重合開始系を鋭意検討を重ねた結果、光開始剤として、アシルホスフィン化合物を用い、極大吸収波長を350 nm～450 nmに有する三重項増感色素を組み合わせた光重合性組成物を感光層として用いた場合、短波半導体レーザーの発振波長に対して十分な感度を有し、しかも、保存安定性に優れた光重合性組成物が得られることを見だし、本発明に到達したものである。

【0012】すなわち、本発明は以下の通りである。

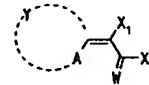
- (1) (i) 極大吸収波長を350～450 nmに有する三重項増感色素、(ii) アシルホスフィン化合物及び、(iii) ラジカルおよび酸の少なくともいずれかによ

って反応し、その物理的および化学的特性の少なくともいずれかが変化して保持される化合物を含有する感光性組成物。

(2) 前記(i)の増感色素が、下記一般式(1)で表される増感色素および下記一般式(2)で表される増感色素の少なくともいずれかである前記(1)に記載の感光性組成物。

【0013】

【化3】



(一般式1)

【0014】(式中、AはS原子もしくは、NR<sub>1</sub>をあらわし、R<sub>1</sub>は置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基を表し、Yは隣接するAおよび、隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団をあらわし、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、水素原子または一価の非金属原子団であり、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は互いに結合して、色素の酸性核を形成してもよい。WはO原子または硫黄原子をあらわす。)

【0015】

【化4】



(一般式2)

【0016】(式中、Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>はそれぞれ独立に置換もしくは非置換のアリール基を表し、-Z-による結合を介して連結している。ここで、Zは-O-又は-Sを表す。また、Wは一般式1に示したものと同義である。)

(3) 前記(iii)のラジカルおよび酸の少なくともいずれかによって反応し、その物理的および化学的特性の少なくともいずれかが変化して保持される化合物がエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物である前記(1)に記載の感光性組成物。

(4) 前記(1)に記載の光重合性組成物を450 nm以下の波長を有するレーザー光で露光することを特徴とする光重合方法。

【0017】本発明の感光性組成物は、平版印刷版用原版の感光層に用いることにより上記InGa<sub>0.5</sub>Nの様な短波長の半導体レーザーによる走査露光に適した十分な感度を有し、かつ耐刷性・汚れ性に優れたものとしてできる。本発明の感光性組成物を感光層に用いた走査露光用平版印刷版は黄色灯下でのカブリが著しく改良されており、版を取り扱う作業性が大幅に改善することができ

る。本発明の感光性組成物は350～450 nmの波長に対して優れた感度を有すると同時に、非常に優れた保存安定性を示すという効果が得られる。

#### 【0018】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明の感光性組成物は、(A) 光重合開始系、(B) 少なくとも一個の、ラジカルおよび酸の少なくともいずれかによって反応し、その物理的および化学的特性の少なくともいずれかが変化して保持される化合物を必須成分とし、さらに必要に応じ、(C) パインダーポリマーを含んで成る。以下、これらの成分について具体的に説明する。

【0019】本発明の光重合層の必須成分である光重合開始系は(I) 特定構造を有する増感色素と(II) アシルホスフィン化合物を含有する。本発明における開始系は、主として増感色素が光吸収し、共存するアシルホスフィン化合物からの開始ラジカル発生を促進するものと考えられる(この様なプロセスを以下、色素増感という)。本発明者らは、増感色素として、三重項増感色素を用いることで、アシルホスフィン化合物を色素増感することを見出した。そのような増感色素の例としては、(一般式1)に示す構造を有する場合に、特に強く、上記のような特性が得られることを見出し、本発明に至った。本発明における特定構造の増感色素が特に色素増感能に優れる理由は色素増感の機構が不明のため、詳述することはできないが、以下の様に考えることができる。すなわち、本発明の増感色素は高強度の燐光スペクトルを示す。これは、これらの色素が三重項増感色素であることを示し、光開始剤を三重項増感することができることを意味する。ここで、アシルホスフィン化合物は光重合反応において、三重項状態を経由してラジカル発生することが知られている。これらの事を考え合わせると、上記部分構造を有する本発明の増感色素が比較的長い寿命を持つ三重項励起状態を形成し、光開始剤のラジカル発生を効率化するように作用していることが考えられる。

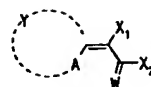
#### 【0020】(A1) 増感色素

本発明に用いられる増感色素は、極大吸収波長を350 nm～450 nmに有する、三重項増感が可能な色素ならいずれても良く、具体的には、チオキサントン、ナフタレン、シアニン色素、メロシアニン色素などが挙げられる。本発明に用いられる増感色素において、好ましい例は、下記一般式(1)および一般式(2)のいずれかであらわされるものである。

#### 【0021】

【化5】

6



(一般式1)

【0022】(式中、AはS原子もしくは、NR<sub>1</sub>をあらわし、R<sub>1</sub>は置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基を表し、Yは隣接するAおよび、隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団をあらわし、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、水素原子または一価の非金属原子団であり、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は互いに結合して、色素の酸性核を形成してもよい。WはO原子または硫黄原子をあらわす。)

#### 【0023】

【化6】



(一般式2)

【0024】(式中、Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>はそれぞれ独立に置換もしくは非置換のアリール基を表し、-Z-による結合を介して連結している。ここで、Zは-O-又は-S-を表す。また、Wは一般式(1)に示したものと同義である。)

【0025】一般式(1)について詳しく説明する。AはS原子もしくは、NR<sub>1</sub>をあらわし、R<sub>1</sub>は置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基を表し、Yは隣接するAおよび、隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表す。

【0026】R<sub>1</sub>の好ましい例について具体的に述べる。好ましいアルキル基の例としては、炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状、および環状のアルキル基を挙げることができ、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基を挙げることができる。これらの中では、炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状、ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。

【0027】置換アルキル基の置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子（ $-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-I$ ）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、 $N$ -アルキルアミノ基、 $N$ 、 $N$ -ジアルキルアミノ基、 $N$ -アリールアミノ基、 $N$ 、 $N$ -ジアリールアミノ基、 $N$ -アルキル- $N$ -アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、 $N$ -アルキルカルバモイルオキシ基、 $N$ -アリールカルバモイルオキシ基、 $N$ 、 $N$ -ジアルキルカルバモイルオキシ基、 $N$ 、 $N$ -ジアリールカルバモイルオキシ基、 $N$ -アルキル- $N$ -アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、 $N$ -アルキルアシルアミノ基、 $N$ -アリールアシルアミノ基、ウレイド基、 $N'$ -アルキルウレイド基、 $N'$ 、 $N'$ -ジアルキルウレイド基、 $N'$ -アリールウレイド基、 $N'$ 、 $N'$ -ジアリールウレイド基、 $N'$ -アルキル- $N'$ -アリールウレイド基、 $N$ -アルキルウレイド基、 $N$ -アリールウレイド基、 $N'$ -アルキル- $N$ -アルキルウレイド基、 $N'$ -アルキル- $N$ -アリールウレイド基、 $N'$ 、 $N'$ -ジアルキル- $N$ -アルキルウレイド基、 $N'$ 、 $N'$ -ジアルキル- $N$ -アリールウレイド基、 $N'$ -アリール- $N$ -アルキルウレイド基、 $N'$ -アリール- $N$ -アリールウレイド基、 $N'$ 、 $N'$ -ジアリール- $N$ -アルキルウレイド基、 $N'$ 、 $N'$ -ジアリール- $N$ -アリールウレイド基、 $N'$ -アルキル- $N'$ -アリール- $N$ -アルキルウレイド基、 $N'$ -アルキル- $N'$ -アリール- $N$ -アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、 $N$ -アルキル- $N$ -アルコキシカルボニルアミノ基、 $N$ -アルキル- $N$ -アリーロキシカルボニルアミノ基、 $N$ -アリール- $N$ -アルコキシカルボニルアミノ基、 $N$ -アリール- $N$ -アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、 $N$ -アルキルカルバモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジアルキルカルバモイル基、 $N$ -アリールカルバモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジアリールカルバモイル基、 $N$ -アルキル- $N$ -アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基（ $-SO_3H$ ）及びその共役塩基（以下、スルホナト基と称す）、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、 $N$ -アルキルスルフィナモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジアルキルスルフィナモイル基、 $N$ -アリールスルフィナモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジアリールスルフィナモイル基、 $N$ -アルキル- $N$ -アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、 $N$ -アルキルスルファモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジアルキルスルファモ

イル基、 $N$ -アリールスルファモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジアリールスルファモイル基、 $N$ -アルキル- $N$ -アリールスルファモイル基、ホスフォノ基（ $-PO_3H_2$ ）及びその共役塩基（以下、ホスフォナト基と称す）、ジアルキルホスフォノ基（ $-PO_3(alkyl)_2$ ）、ジアリールホスフォノ基（ $-PO_3(aryl)_2$ ）、アルキルアリールホスフォノ基（ $-PO_3(alkyl)(aryl)$ ）、モノアルキルホスフォノ基（ $-PO_3H(alkyl)$ ）及びその共役塩基（以後、アルキルホスフォナト基と称す）、モノアリールホスフォノ基（ $-PO_3H(aryl)$ ）及びその共役塩基（以後、アリールホスフォナト基と称す）、ホスフォノオキシ基（ $-OPO_3H_2$ ）及びその共役塩基（以後、ホスフォナトオキシ基と称す）、ジアルキルホスフォノオキシ基（ $-OPO_3(alkyl)_2$ ）、ジアリールホスフォノオキシ基（ $-OPO_3(aryl)_2$ ）、アルキルアリールホスフォノオキシ基（ $-OPO_3(alkyl)(aryl)$ ）、モノアルキルホスフォノオキシ基（ $-OPO_3H(alkyl)$ ）及びその共役塩基（以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す）、モノアリールホスフォノオキシ基（ $-OPO_3H(aryl)$ ）及びその共役塩基（以後、アリールホスフォナトオキシ基と称す）、シアノ基、ニトロ基、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

【0028】これらの置換基における、アルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙げられ、アリール基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、 $N$ -フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等を挙げることがができる。

【0029】ヘテロアリール基としては、窒素、酸素、硫黄原子の少なくとも一つを含有する単環、もしくは多環芳香族環が用いられ、好ましくは、フラン、ピロール、ピリジン、等の5員、または6員環芳香族置換基が使用できる。

【0030】また、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基、等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が

挙げられる。アシル基 ( $G, CO^*$ ) における  $G$  としては、水素、ならびに上記のアルキル基、アリール基を挙げることができる。これら置換基の内、更により好ましいものとしてはハロゲン原子 ( $-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-I$ )、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、 $N$ -アルキルアミノ基、 $N$ 、 $N$ -ジアルキルアミノ基、アシルオキシ基、 $N$ -アルキルカルバモイルオキシ基、 $N$ -アリールカルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、 $N$ -アルキルカルバモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジアルキルカルバモイル基、 $N$ -アリールカルバモイル基、 $N$ -アルキル- $N$ -アリールカルバモイル基、スルホ基、スルホナト基、スルファモイル基、 $N$ -アルキルスルファモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジアルキルスルファモイル基、 $N$ -アリールスルファモイル基、 $N$ -アルキル- $N$ -アリールスルファモイル基、ホスフォ基、ホスフォナト基、ジアルキルホスフォ基、ジアリールホスフォ基、モノアルキルホスフォ基、アルキルホスフォナト基、モノアリールホスフォ基、アリールホスフォナト基、ホスフォオキシ基、ホスフォナトオキシ基、アリール基、アルケニル基が挙げられる。

【0031】一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては前述の炭素数1から20までのアルキル基上の水素原子のいずれか1つを除し、2価の有機残基としたものを挙げることができ、好ましくは炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキレン基を挙げることができる。

【0032】該置換基とアルキレン基を組み合わせる事により得られる  $R_1$  として好ましい置換アルキル基の、具体例としては、クロロメチル基、プロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、 $N$ -シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、 $N$ -フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、 $N$ -メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキソエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、 $N$ -メチルカルバモイルエチル基、 $N$ 、 $N$ -ジプロピルカルバモイルメチル基、 $N$ - (メトキシフェニル) カルバモイルエチル基、 $N$ -メチル- $N$ - (スルホフェニル) カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、 $N$ -エチルスルファモイルメチル基、 $N$ 、 $N$ -ジ

ロピルスルファモイルプロピル基、 $N$ -トリルスルファモイルプロピル基、 $N$ -メチル- $N$ - (ホスフォフェニル) スルファモイルオクチル基、ホスフォブチル基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォブチル基、ジフェニルホスフォプロピル基、メチルホスフォブチル基、メチルホスフォナトブチル基、トリルホスフォヘキシル基、トリルホスフォナトヘキシル基、ホスフォオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 $\alpha$ -メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、 $p$ -メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、等を挙げることができる。

【0033】 $R_1$  として好ましいアリール基の具体例としては、1個から3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものを挙げることができ、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、を挙げることができ、これらのなかでは、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

【0034】 $R_1$  として好ましい置換アリール基の具体例としては、前述のアリール基の環形成炭素原子上に置換基として、水素を除く一価の非金属原子団を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびに、先に置換アルキル基における置換基として示したものを挙げることができる。この様な、置換アリール基の好ましい具体例としては、ピフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、 $N$ -シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、 $N$ -フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、 $N$ -メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、 $N$ -メチルカルバモイルフェニル基、 $N$ 、 $N$ -ジプロピルカルバモイルフェニル基、 $N$ - (メトキシフェニル) カルバモイルフェニル基、 $N$ -メチル- $N$ - (スルホフェニル) カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、 $N$ -エチルスルファモイルフェニル基、



N, N-ジプロピルスルファモイルフェニル基、N-トリルスルファモイルフェニル基、N-メチル-N-（ホスフォノフェニル）スルファモイルフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基、ジエチルホスフォノフェニル基、ジフェニルホスフォノフェニル基、メチルホスフォノフェニル基、メチルホスフォナトフェニル基、トリルホスフォノフェニル基、トリルホスフォナトフェニル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリルフェニル基、2-メチルプロペニルフェニル基、2-プロピニルフェニル基、2-ブチニルフェニル基、3-ブチニルフェニル基、等を挙げることができる。

【0035】次に、一般式(1)における $X_1$ および $X_2$ について具体的に説明する。 $X_1$ および $X_2$ はそれぞれ独立して、水素原子または一価の非金属原子団、例えば、ハロゲン原子（-F、-Br、-Cl、-I）、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N, N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N', N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N', N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバ

モイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基（-SO<sub>3</sub>H）及びその共役塩基基（以下、スルホナト基と称す）、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N, N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N, N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基（-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>）及びその共役塩基基（以下、ホスフォナト基と称す）、ジアルキルホスフォノ基（-PO<sub>3</sub>(alkyl)<sub>2</sub>）、ジアリールホスフォノ基（-PO<sub>3</sub>(aryl)<sub>2</sub>）、アルキルアリールホスフォノ基（-PO<sub>3</sub>(alkyl)(aryl)）、モノアルキルホスフォノ基（-PO<sub>3</sub>H(alkyl)）及びその共役塩基基（以後、アルキルホスフォナト基と称す）、モノアリールホスフォノ基（-PO<sub>3</sub>H(aryl)）及びその共役塩基基（以後、アリールホスフォナト基と称す）、ホスフォノオキシ基（-OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>）及びその共役塩基基（以後、ホスフォナトオキシ基と称す）、ジアルキルホスフォノオキシ基（-OPO<sub>3</sub>(alkyl)<sub>2</sub>）、ジアリールホスフォノオキシ基（-OPO<sub>3</sub>(aryl)<sub>2</sub>）、アルキルアリールホスフォノオキシ基（-OPO<sub>3</sub>(alkyl)(aryl)）、モノアルキルホスフォノオキシ基（-OPO<sub>3</sub>H(alkyl)）及びその共役塩基基（以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す）、モノアリールホスフォノオキシ基（-OPO<sub>3</sub>H(aryl)）及びその共役塩基基（以後、アリールホスフォナトオキシ基と称す）、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは非置換のアリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられ、これらのより具体的な例は、先のR<sub>1</sub>に関して説明したものである。

【0036】また、 $X_1$ と $X_2$ は互いに結合して、先述の L. G. Brooker et al., J. Am. Chem. Soc., 73, 5326-5358(1951). 及び参考文献に記載されるメロシアニン色素類における酸性核を構成してもよい。

【0037】酸性核の具体例としては、1, 3-ジカルボニル核（例えば、1, 3-インダンジオン、1, 3-シクロヘキサンジオン、5, 5-ジメチルシクロヘキサンジオン、1, 3-ジオキサベン-4, 6-ジオン等）、ピラゾリノン核（例えば、3-メチル-1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-(2-ベンゾチアゾリル)-3-メチル-2-ピラゾリン-5-オン等）、イソオキサゾリノン核（例えば、3-フェニル-2-イソオキサゾリ



ン-5-オン、3-メチル-2-イソオキサゾリン-5-オン等)、オキシインドール核(例えば、1-アルキル-2, 3-ジヒドロ-2-オキシインドール等)、2, 4, 6-トリオキソヘキサヒドロピリミジン核(例えば、バルビツル酸または2-チオバルビツル酸およびそのN置換誘導体、例えば、1, 3-ジエチルバルビツル酸、1, 3-ジエチル-2-チオバルビツル酸、1, 3-ジブチルバルビツル酸、1, 3-ジブチル-2-チオバルビツル酸、1, 3-ジフェニルバルビツル酸、1, 3-ジフェニル-2-チオバルビツル酸、1, 3-ジメトキシカルボニルメチルバルビツル酸、1, 3-ジメトキシカルボニルメチル-2-チオバルビツル酸等)、2-チオ-2, 4-チアゾリジンジオン核(例えば、ローダニンおよびそのN置換誘導体、例えば、3-メチルローダニン、3-エチルローダニン、3-フェニルローダニン、3-アリルローダニン、3-ベンジルローダニン、3-カルボキシメチルローダニン、3-カルボキシエチルローダニン、3-メトキシカルボニルメチルローダニン、3-ヒドロキシエチルローダニン、3-モルフォリノエチルローダニン、等)、2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン核(すなわち、2-チオ-2, 4-(3H, 4H)-オキサゾールジオン核、例えば、2-エチル-2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン等)、チアナフテノン核(例えば、3(2H)-チアナフテノン、3(2H)-チアナフテノン-1, 1-ジオキサイド等)、2-チオ-2, 5-チアゾリジンジオン核(例えば、3-エチル-2-チオ-2, 5-チアゾリジンジオン等)、2, 4-チアゾリジンジオン核(例えば、2, 4-チアゾリジンジオン、3-エチル-2, 4-チアゾリジンジオン、3-フェニル-2, 4-チアゾリジンジオン等)、チアゾリジノン核(例えば、4-チアゾリジノン、3-エチル-4-チアゾリジノン、2-エチルメルカプト-4-チアゾリジノン、2-メチルフェニルアミノ-4-チアゾリジノン等)、2-イミノ-2-オキサゾリン-4-オン核(即ち、擬ヒダントイン核)、2, 4-イミダゾリジンジオン核(即ち、ヒダントイン核、例えば、2, 4-イミダゾリジンジオン、3-エチル-2, 4-イミダゾリジンジオン、1, 3-ジエチル-2, 4-イミダゾリジンジオン等)、2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン核(即ち、チオヒダントイン核、例えば、2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン、3-エチル-2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン、1, 3-ジエチル-2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン等)、イミダゾリン-5-オン核(例えば、2-プロピルメルカプト-2-イミダゾリン-5-オン等)、フラン-5-オン核、4-ヒドロキシ-2(1H)-ピリジノン核(例えば、N-メチル-4-ヒドロキシ-2(1H)-ピリジノン、N-メチル-4-ヒドロキシ-2(1H)-キノリノン、N-ブチル-4-ヒドロキシ-2(1H)-キノリノン等)、4-ヒド

ロキシ-2H-ピラン-2-オン核(例えば、4-ヒドロキシクマリン等)、チオインドキシル核(例えば、5-メチルチオインドキシル等)等があげられ、これらの酸性核はさらに置換基を有してもよい。

【0038】次に、一般式(1)におけるYについて説明する。Yは上述のAおよび、隣接炭素原子と共同して、複素環を形成するのに必要な非金属原子団を表す。この様な複素環としては5、6、7員の含窒素、あるいは含硫黄複素環があげられ、好ましくは5、6員の複素環がよい。

【0039】含窒素複素環の例としては、L. G. Brooker et al., J. Am. Chem. Soc., 73, 5326-5358(1951). 及び参考文献に記載されるメロシヤニン色素類における塩基性核を構成するものとして知られるものをいずれも好適に用いることができる。具体例としては、チアゾール類(例えば、チアゾール、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、5-メチルチアゾール、5-フェニルチアゾール、4, 5-ジメチルチアゾール、4, 5-ジフェニルチアゾール、4, 5-ジ(p-メトキシフェニルチアゾール)、4-(2-チエニル)チアゾール、等)、ベンゾチアゾール類(例えば、ベンゾチアゾール、4-クロロベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾール、7-クロロベンゾチアゾール、4-メチルベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5-プロモベンゾチアゾール、4-フェニルベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、4-メトキシベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベンゾチアゾール、5-ヨードベンゾチアゾール、6-ヨードベンゾチアゾール、4-エトキシベンゾチアゾール、5-エトキシベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、5, 6-ジメトキシベンゾチアゾール、5, 6-ジオキシメチレンベンゾチアゾール、5-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ジメチルアミノベンゾチアゾール、5-エトキシカルボニルベンゾチアゾール、等)、ナフトチアゾール類(例えば、ナフト[1, 2]チアゾール、ナフト[2, 1]チアゾール、5-メトキシナフト[2, 1]チアゾール、8-メトキシナフト[1, 2]チアゾール、7-メトキシナフト[1, 2]チアゾール、等)、チアナフテノ-7', 6', 4, 5-チアゾール類(例えば、4'-メトキシチアナフテノ-7', 6', 4, 5-チアゾール、等)、オキサゾール類(例えば、4-メチルオキサゾール、5-メチルオキサゾール、4-フェニルオキサゾール、4, 5-ジフェニルオキサゾール、4-エチルオキサゾール、4, 5-ジメチルオキサゾール、5-フェニルオキサゾール等)、ベンゾオキサゾール類(ベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-

フェニルベンゾオキサゾール、6-メチルベンゾオキサゾール、5, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、4, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、4-エトキシベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、6-ヒドロキシベンゾオキサゾール、等)、ナフトオキサゾール類 (例えば、ナフト

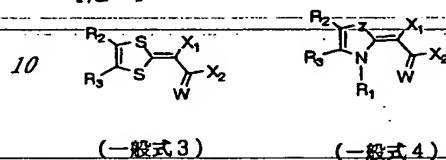
[1, 2]オキサゾール、ナフト[2, 1]オキサゾール、等)、セレナゾール類 (例えば、4-メチルセレナゾール、4-フェニルセレナゾール、等)、ベンゾセレナゾール類 (例えば、ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、5-ヒドロキシベンゾセレナゾール、テトラヒドロベンゾセレナゾール、等)、ナフトセレナゾール類 (例えば、ナフト[1, 2]セレナゾール、ナフト[2, 1]セレナゾール、等)、チアゾリン類 (例えば、チアゾリン、4-メチルチアゾリン、等)、2-キノリン類 (例えば、キノリン、3-メチルキノリン、5-メチルキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン、6-クロロキノリン、8-クロロキノリン、6-メトキシキノリン、6-エトキシキノリン、6-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン、等)、4-キノリン類 (例えば、キノリン、6-メトキシキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン、等)、1-イソキノリン類 (例えば、イソキノリン、3, 4-ジヒドロイソキノリン、等)、3-イソキノリン類 (例えば、イソキノリン等)、ベンズイミダゾール類 (例えば、1, 3-ジエチルベンズイミダゾール、1-エチル-3-フェニルベンズイミダゾール、等)、3, 3-ジアルキルインドレニン類 (例えば、3, 3-ジメチルインドレニン、3, 3, 5-トリメチルインドレニン、3, 3, 7-トリメチルインドレニン、等)、2-ピリジン類 (例えば、ピリジン、5-メチルピリジン、等)、4-ピリジン (例えば、ピリジン等) 等をあげることができる。

【0040】また、含硫黄複素環の例としては、例えば、特開平3-296759記載の色素類におけるジチオール部分構造をあげることができる。ジチオールの具体例としては、ベンゾジチオール類 (例えば、ベンゾジチオール、5-tert-ブチルベンゾジチオール、5-メチルベンゾジチオール、等)、ナフトジチオール類 (例えば、ナフト[1, 2]ジチオール、ナフト[2, 1]ジチオール、等)、ジチオール類 (例えば、4, 5-ジメチルジチオール類、4-フェニルジチオール類、4-メトキシカルボニルジチオール類、4, 5-ジメトキシカルボニルベンゾジチオール類、4, 5-ジトリフルオロメチルジチオール、4, 5-ジシアノジチオール、4-メトキシカルボニルメチルジチオール、4-カルボキシメチルジチオール、等) 等をあげることができる。

【0041】以上に述べた一般式(1)におけるYが、上述のAおよび、隣接する炭素原子と共同して、形成する含窒素あるいは硫黄複素環の例の内、下記、一般式(3)および一般式(4)であらわされる構造を有する色素は、高い増感能を有する上、保存安定性にも非常に優れた、光重合性組成物を与えるため、特に好ましい。

【0042】

【化7】



【0043】一般式(3)および一般式(4)中、R<sub>1</sub>、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、WおよびZは一般式(1)および一般式(2)中と同義であり、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基をあらわし、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>が互いに結合して5, 6, もしくは7員環を形成してもよい。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>の具体例としては、先に、R<sub>1</sub>の例としてあげた、置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基の例があげられる。次に、一般式(2)について詳しく説明する。

【0044】

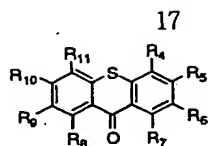
【化8】



【0045】(式中、Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>はそれぞれ独立に置換もしくは非置換のアリール基を表し、-Z-による結合を介して連結している。ここで、Zは-O-又は-S-を表す。また、Wは一般式1に示したものと同義である。) Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>における置換もしくは非置換のアリール基としては、一般式1中で詳しく説明したものと同様のものがあげられる。一般式(2)であらわされる構造中、下記、一般式(5)であらわされる構造を有する色素は、高い増感能を有する上、保存安定性にも非常に優れた、光重合性組成物を与えるため、特に好ましい。

【0046】

【化9】



(一般式5)

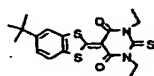
18

【0048】以下に一般式(1)で表される化合物の好ましい具体例として(D-1)から(D27)、(E-1)から(E-28)、また、一般式(2)で表される化合物の好ましい具体例として(F-1)から(F-17)を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。また、酸性核と塩基性核を結ぶ2重結合による異性体については明らかでなく、本発明はどちらかの異性体に限定されるものでもない。

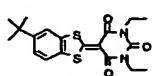
【0047】(式中、 $R_1 \sim R_{11}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の非金属原子団であり、互いに結合しても良い。)

【0049】

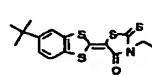
【化10】



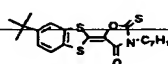
(D1)



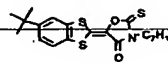
(D2)



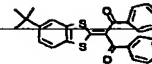
(D3)



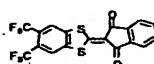
(D4)



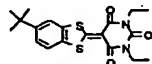
(D5)



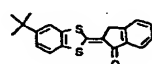
(D6)



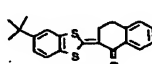
(D7)



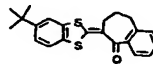
(D8)



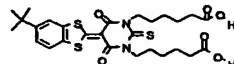
(D9)



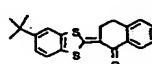
(D10)



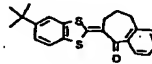
(D11)



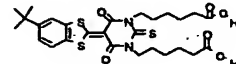
(D12)



(D13)



(D14)



(D15)

【0050】

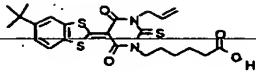
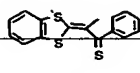
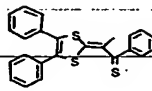
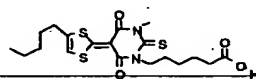
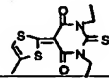
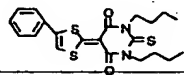
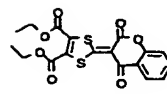
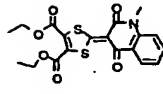
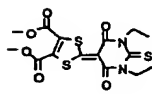
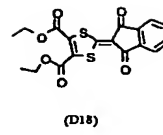
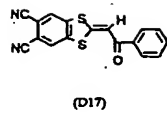
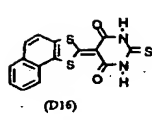
【化11】

(11)

特開2001-133968

20

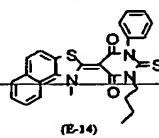
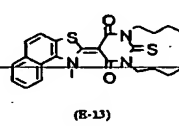
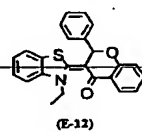
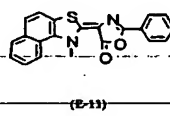
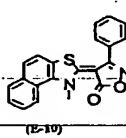
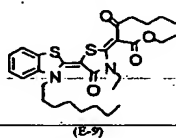
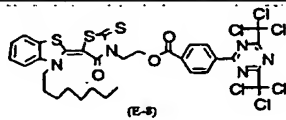
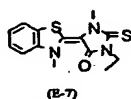
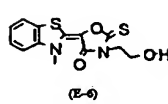
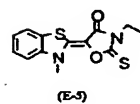
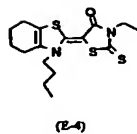
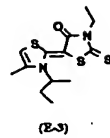
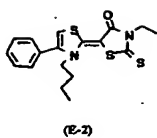
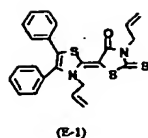
19



[0051]

[化12]

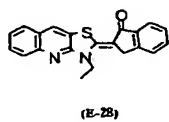
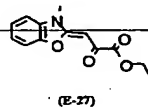
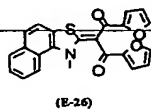
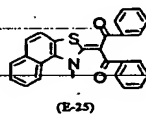
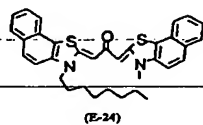
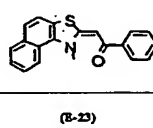
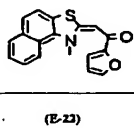
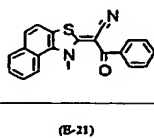
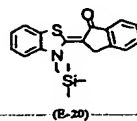
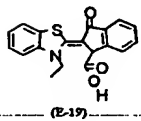
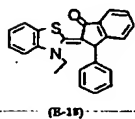
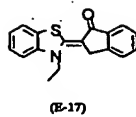
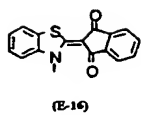
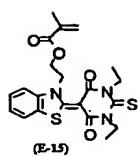
21



[0052]

[化13]

23



ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキシド (以下「AP-1」とよぶ)、ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) -2,4-ジブトキシフェニルホスフィンオキシド (以下「AP-2」とよぶ)、1, 10-ビス [ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) ホスフィンオキシド] デカン、トリス (2-メチルベンゾイル) ホスフィンオキシド等を挙げる事ができる。

【0057】本発明のアシルホスフィン化合物に関しても、先の増感色素と同様、さらに、感光層の特性を改良するための様々な化学修飾を行うことも可能である。例えば、増感色素や、付加重合性不飽和化合物その他のラジカル発生パートとの結合、親水性部位の導入、相溶性向上、結晶析出抑制のための置換基導入、密着性を向上させる置換基導入、ポリマー化等の方法が利用できる。

【0058】これらのアシルホスフィン化合物の使用法に関しても、先述の付加重合性化合物、増感色素同様、感材の性能設計により適宜、任意に設定できる。例えば、2種以上併用することで、感光層への相溶性を高める事ができる。アシルホスフィン化合物の使用量は通常多い方が感光性の点で有利であり、感光層成分100重量部に対し、0.5~80重量部、好ましくは1~50重量部、範囲で用いることで十分な感光性が得られる。また、本発明の増感色素との組み合わせによりアシルホスフィンの使用量は6重量部以下、さらに1.9重量部以下、さらには1.4重量部以下にまで下げても十分な感光性を得ることができる。

【0059】(B) 少なくとも一個の、ラジカルおよび酸の少なくともいずれかによって反応し、その物理的および化学的特性の少なくともいずれかが変化して保持される化合物

本発明に於ける第3の必須成分 (iii) は上述の光開始系の光反応により生じた、活性種の作用により、その物理的もしくは化学的特性が変化して保持される化合物であり、成分 (iii) は、このような性質を有するものであれば特に制限なく任意のものを使用でき、例えば、上述の開始系にあげた化合物自身がそのような性質を有する場合も多い。光開始系から生成したラジカル、酸、および/または塩基により、変化する成分 (iii) の特性としては、例えば、吸収スペクトル (色)、化学構造、分極率等の分子的な物性や、溶解性、強度、屈折率、流動性、粘着性、等の材料的な物性の変化を含む。

【0060】例えば、成分 (iii) として、pH指示薬のように、pHによって吸収スペクトルの変化する化合物を用い、開始系から酸または塩基を発生させれば、露光部のみの色味をかえる事ができるが、このような組成物は画像形成材料として有用である。同様に、(iii) として、酸化・還元や求核付加反応により吸収スペクトルが変化する化合物を用いた場合、開始系から生成

するラジカルによる酸化、還元等を引き起こし画像形成が可能である。そのような例は例えば、J. Am. Chem. Soc., 108, 128 (1986)、J. Imaging. Sci., 30, 215 (1986)、Israel. J. Chem., 25, 264 (1986) に開示されている。

【0061】また、(iii) として付加重合または、重縮合可能な化合物を用い、開始系と組み合わせる事により、光硬化性樹脂、あるいはネガ型フォトリソレジスト形成可能である。(iii) としては、ラジカル重合性化合物 (エチレン性不飽和結合を有する化合物等) やカチオン重合性化合物 (エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、メチロール化合物等)、アニオン重合性化合物 (エポキシ化合物等) が用いられ、そのような例は、例えば、フォトリソレジスト会編、フォトリソハンドブック、工業調査会 (1989) や、高分子, 45, 786 (1996) 等に記載される。また、(iii) としてチオール化合物を用い、光ラジカル発生系と組み合わせた組成物も良く知られる。

【0062】(iii) として酸分解性の化合物を用い、光酸発生剤と組み合わせる事も有用である。例えば、側鎖や、主鎖が酸で分解する高分子を用い、光により溶解性や親疎水性等を変化させる材料は光分解型感光性樹脂、ポジ型フォトリソレジストとして広く実用されている。そのような具体例は例えば、ACS. Symp. Ser. 242, 11 (1984)、特開昭60-3625、USP-5102771、5206317、5212047、特開平4-26850、特開平3-1921731、特開昭60-10247、特開昭62-40450等があげられる。

【0063】以下には本発明の目的の一つである、高感度な平版印刷版用原版を得る目的に対し特に優れた成分 (iii) である、付加重合可能な化合物に関しより詳しく述べる。

#### (B-1) 付加重合性化合物

本発明に使用される好ましい成分 (iii) である、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いる事ができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸 (例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など) や、そのエステル類、アミド類があげられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置



換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。

【0064】また、イソシアナト基や、エポキシ基、等の親電子性置換基を有する、不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、ハロゲン基や、トシルオキシ基、等の脱離性置換基を有する、不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

【0065】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0066】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメ

チルメタン、ビス-〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0067】イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

【0068】クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

【0069】イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

【0070】マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

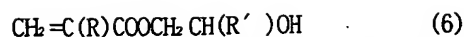
【0071】その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926、特公昭51-47334、特開昭57-196231記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240、特開昭59-5241、特開平2-226149記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。さらに、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

【0072】また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

【0073】その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有するものをあげる事ができる。

【0074】また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(6)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0075】



(ただし、RおよびR'はHあるいはCH<sub>3</sub>を示す。)

【0076】また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

【0077】さらに、特開昭63-277653、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによつては、非常に感光スピードに優れた感光性組成物を得ることができる。

【0078】その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌 vol. 20、No. 7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0079】これらの、付加重合性化合物について、どのような構造を用いるか、単独で使用するか併用するか、添加量はどうかといった、使用方法の詳細は、最終的な感材の性能設計にあわせて、任意に設定できる。例えば次のような観点から選択される。感光スピードの点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものが良く、さらに、異なる官能数・異なる重合性基(例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物)のものを併用することで、感光性と、強度を両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や、疎水性の高い化合物は感光スピードや、膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましく無い場合がある。

【0080】また、感光性組成物中の他の成分(例えばバインダーポリマー、開始剤、着色剤等)との相溶性、分散性に対しても、付加重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種

以上の併用により相溶性を向上せしめる事がある。また、平版印刷版用原版とする場合、後述の支持体、オーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。感光性組成物中の付加重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましく無い相分離が生じたり、感光性組成物の粘着性による製造工程上の問題(例えば、感材成分の転写、粘着に由来する製造不良)

や、平版印刷版用原版とした場合、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、好ましい配合比は、多くの場合、組成物全成分に対して5~80重量%、好ましくは25~75重量%である。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、付加重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、さらに場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

【0081】(C) バインダーポリマー

本発明の好ましい実施形態である、平版印刷版用原版への適用に際しては、その感光層にさらにバインダーポリマーを使用することが好ましい。バインダーとしては線状有機高分子重合体を含有させることが好ましい。このような「線状有機高分子重合体」としては、どれを使用しても構わない。好ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とする水あるいは弱アルカリ水可溶性または膨潤性である線状有機高分子重合体が選択される。線状有機高分子重合体は、組成物の皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

【0082】特にこれらの中で〔ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体および〔アリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体は、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

【0083】また、特公平7-12004号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特願平10-116232号等に記載される、酸基を含有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、耐刷性・低露光適性の点で有利である。

【0084】また、特開平11-171907記載のアミド基を有するバインダーは優れた現像性と膜強度を合わせもち、好適である。

【0085】さらにこの他に水溶性線状有機高分子として、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。これらの線状有機高分子重合体は全組成物中に任意な量を混和させることができる。しかし90重量%を超える場合には形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。好ましくは30~85重量%である。また光重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と線状有機高分子重合体は、重量比で1/9~7/3の範囲とするのが好ましい。

【0086】好ましい実施形態においてバインダーポリマーは実質的に水不要でアルカリに可溶なものが用いられる。そうすることで、現像液として、環境上好ましくない有機溶剤を用いないかもしくは非常に少ない使用量に制限できる。この様な使用法においてはバインダーポリマーの酸価(ポリマー1gあたりの酸含量を化学等量数で表したもの)と分子量は画像強度と現像性の観点から適宜選択される。好ましい酸価は、0.4~3.0meq/gであり好ましい分子量は3000から50万の範囲で、より好ましくは、酸価が0.6~2.0分子量が1万から30万の範囲である。

【0087】(D) その他の成分

本発明の感光性組成物には、さらにその用途、製造方法等に適したその他の成分を適宜添加することができる。以下、好ましい添加剤に関し例示する。

(D1) 共増感剤

ある種の添加剤(以後、共増感剤という)を用いることで、感度をさらに向上させる事ができる。これらの作用機構は、明確ではないが、多くは次のような化学プロセスに基づくものと考えられる。即ち、先述の開始系の光吸収により開始される光反応、と、それに引き続く付加重合反応の過程で生じる様々な中間活性種(ラジカル、過酸化物、酸化剤、還元剤等)と、共増感剤が反応し、新たな活性ラジカルを生成するものと推定される。これらは、大きくは、(a)還元されて活性ラジカルを生成しうるもの、(b)酸化されて活性ラジカルを生成しうるもの、(c)活性の低いラジカルと反応し、より活性の高いラジカルに変換するか、もしくは連鎖移動剤とし

て作用するもの、に分類できるが、個々の化合物がこれらのどれに属するかに関しては、通説がない場合も多い。

【0088】(a)還元されて活性ラジカルを生成する化合物

炭素-ハロゲン結合結合を有する化合物:還元的に炭素-ハロゲン結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、トリハロメチル- $s$ -トリアジン類や、トリハロメチルオキサジアゾール類等

10 が好適に使用できる。

窒素-窒素結合を有する化合物:還元的に窒素-窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的にはヘキサリールビイミダゾール類等が好適に使用される。酸素-酸素結合を有する化合物:還元的に酸素-酸素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、有機過酸化物類等が好適に使用される。

【0089】「有機過酸化物」としては分子中に酸素-酸素結合を1個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれるが、その例としては、例えばメチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、パラメタンハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクルミルパーオキサイド、ジクルミルパーオキサイド、ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3-アセチルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、

【0090】2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、メタートルオイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシビバレート、t-

ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシオクタノエート、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチル過酸化マレイン酸、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、3, 3', 4, 4'-テトラ-

(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (*t*-アミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (*t*-ヘキシルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (*t*-オクチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (クミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、ト3, 3', 4, 4'-テトラ- (*p*-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、カルボニルジ(*t*-ブチルジパーオキシ二水素二フタレー)、カルボニルジ(*t*-ヘキシルパーオキシ二水素二フタレート)等がある。

【0091】これらの中で、3, 3', 4, 4'-テトラ- (*t*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (*t*-アミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (*t*-ヘキシルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (*t*-オクチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (クミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (*p*-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、ジ(*t*-ブチルジパーオキシイソフタレートなどの過酸化エステル系が好ましい。

【0092】オニウム化合物：還元的に炭素-ヘテロ結合や、酸素-窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には例えば、ジアリールヨードニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類、*N*-アルコキシビリジニウム(アジニウム)塩類等が好適に使用される。

フェロセン、鉄アレール錯体類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。

【0093】(b) 酸化されて活性ラジカルを生成する化合物

アルキルアート錯体：酸化的に炭素-ヘテロ結合が解裂し、活性ラジカルを生成すると考えられる。具体的には例えば、トリアリールアルキルボレート類が好適に使用される。

アルキルアミン化合物：酸化により窒素に隣接した炭素上のC-X結合が解裂し、活性ラジカルを生成するものと考えられる。Xとしては、水素原子、カルボキシル基、トリメチルシリル基、ベンジル基等が好適である。

具体的には、例えば、エタノールアミン類、*N*-フェニルグリシン類、*N*-トリメチルシリルメチルアニリン類等があげられる。

含硫黄、含錫化合物：上述のアミン類の窒素原子を硫黄原子、錫原子に置き換えたものが、同様の作用により活性ラジカルを生成しうる。また、S-S結合を有する化合物もS-S解裂による増感が知られる。

【0094】 $\alpha$ -置換メチルカルボニル化合物：酸化により、カルボニル- $\alpha$ 炭素間の結合解裂により、活性ラジカルを生成しうる。また、カルボニルをオキシムエーテルに変換したのも同様の作用を示す。具体的には、

20 2-アルキル-1-[4-(アルキルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロノン-1類、並びに、これらと、ヒドロキシアミン類とを反応したのち、*N*-OHをエーテル化したオキシムエーテル類をあげる事ができる。

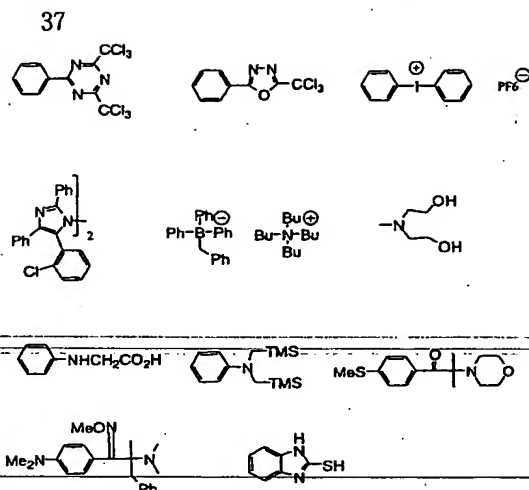
スルフィン酸塩類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。具体的には、アリールスルフィン酸ナトリウム等をあげる事ができる。

【0095】(c) ラジカルと反応し高活性ラジカルに変換、もしくは連鎖移動剤として作用する化合物：例えば、分子内にSH、PH、SiH、GeHを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンする事によりラジカルを生成しうる。具体的には、例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール類等があげられる。

【0096】これらの共増感剤のより具体的な例は、例えば、特開昭9-236913中に、感度向上を目的とした添加剤として、多く記載されている。以下に、その一部を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0097】

【化16】



【0098】これらの共増感剤に関しても、先の増感色素と同様、さらに、感光層の特性を改良するための様々な化学修飾を行うことも可能である。例えば、増感色素や活性剤、付加重合性不飽和化合物その他のパートとの結合、親水性部位の導入、相溶性向上、結晶析出抑制のための置換基導入、密着性を向上させる置換基導入、ポリマー化等の方法が利用できる。

【0099】これらの共増感剤は、単独または2種以上併用して用いることができる。使用量はエチレン性不飽和二重結合を有する化合物100重量部に対し0.05～100重量部、好ましくは1～80重量部、さらに好ましくは3～50重量部の範囲が適当である。

【0100】·(D2) 重合禁止剤

また、本発明においては以上の基本成分の他に感光性組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約0.01重量%〜約5重量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合障害を防止するためにペヘン酸やペヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、平版印刷版用原版とする場合、支持体等への塗布後の乾燥の過程でその感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸

誘導体の添加量は、全組成物の約0.5重量%～約10重量%が好ましい。

【0101】(D3)着色剂等

さらに、本発明の感光性組成物を平版印刷版用原版に用いる場合、その感光層の着色を目的として染料もしくは顔料を添加してもよい。これにより、印刷版としての、製版後の視認性や、画像濃度測定機適性とといったいわゆる検版性を向上させる事ができる。着色剤としては、多くの染料は光重合系感光層の感度の低下を生じるので、着色剤としては、特に顔料の使用が好ましい。具体例としては例えばフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料などの染料がある。染料および顔料の添加量は全組成物の約0.5重量%～約5重量%が好ましい。

【0102】 (D4) その他の添加剤

さらに、本発明の感光性組成物を平版印刷版用原版に用いる場合、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、その他可塑剤、感光層表面のインク着肉性を向上させる感脂化剤等の公知の添加剤を加えてもよい。

【0103】可塑剤としては例えばジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジベート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等があり、結合剤を使用した場合、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物と結合剤との合計重量に対し10重量%以下添加することができる。

50 【0104】また、後述する膜強度（耐刷性）向上を目

的とした、現像後の加熱・露光の効果を強化するための、UV開始剤や、熱架橋剤等の添加もできる。

【0105】その他、感光層と支持体との密着性向上や、未露光感光層の現像除去性を高めるための添加剤、中間層を設ける事を可能である。例えば、ジアソニウム構造を有する化合物や、ホスホン化合物、等、基板と比較的強い相互作用を有する化合物の添加や下塗りにより、密着性が向上し、耐刷性を高める事が可能であり、一方ポリアクリル酸や、ポリスルホン酸のような親水性ポリマーの添加や下塗りにより、非画像部の現像性が向上し、汚れ性の向上が可能となる。

【0106】平版印刷版を提供するために、本発明の感光性組成物を支持体上に塗布する際には、種々の有機溶剤に溶かして使用に供される。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、

【0107】3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどがある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は、2～50重量%が適当である。

【0108】前記感光層の支持体被覆量は、主に、感光層の感度、現像性、露光膜の強度・耐刷性に影響しうるもので、用途に応じ適宜選択することが望ましい。被覆量が少なすぎる場合には、耐刷性が十分でなくなる。一方多すぎる場合には、感度が下がり、露光に時間がかかる上、現像処理にもより長い時間を要するため好ましくない。本発明の主要な目的である走査露光用平版印刷版としては、その被覆量は乾燥後の重量で約0.1g/m<sup>2</sup>～約10g/m<sup>2</sup>の範囲が適当である。より好ましくは0.5～5g/m<sup>2</sup>である。

【0109】〔支持体〕本発明の主要な目的の一つである、平版印刷版を得るには上記感光層を、表面が親水性

の支持体上に設ける事が望ましい。親水性の支持体としては、従来公知の、平版印刷版に使用される親水性支持体を限定無く使用することができる。使用される支持体は寸度的に安定な板状物であることが好ましく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙若しくはプラスチックフィルム等が含まれ、これらの表面にたいし、必要に応じ親水性の付与や、強度向上、等の目的で適切な公知の物理的、化学的処理を施しても良い。

【0110】特に、好ましい支持体としては、紙、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板があげられ、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であり、必要に応じた表面処理により親水性や強度にすぐれた表面を提供できるアルミニウム板は特に好ましい。また、特公昭48-18327号に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更ノアルミニウムがラミネート又は蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm～0.6mm程度、好ましくは0.15mm～0.4mm、特に好ましくは0.2mm～0.3mmである。

【0111】また金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、粗面化（砂目立て）処理、珪酸ソーダ、弗化ジルコニウム酸カリウム、磷酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。

【0112】アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラス



ト研磨法、パフ、磨法等の公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸、硝酸等の電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。また、アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するために、例えば、界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。

【0113】さらに、粗面化したのちに珪酸ナトリウム水溶液に浸漬処理されたアルミニウム板が好ましく使用できる。特公昭47-5125号に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理したのちに、アルカリ金属珪酸塩の水溶液に浸漬処理したものが好適に使用される。陽極酸化処理は、例えば、磷酸、クロム酸、硫酸、硼酸等の無機酸、もしくは砒酸、スルファミン酸等の有機酸またはそれらの塩の水溶液または非水溶液の単独または二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

【0114】また、米国特許第3658662号に記載されているようなシリケート電着も有効である。さらに、特公昭46-27481号、特開昭52-58602号、特開昭52-30503号に開示されているような電解グレインを施した支持体と、上記陽極酸化処理および珪酸ソーダ処理を組合せた表面処理も有用である。

【0115】また、特開昭56-28893号に開示されているような機械的粗面化、化学的エッチング、電解グレイン、陽極酸化処理さらに珪酸ソーダ処理を順に行ったものも好適である。さらに、これらの処理を行った後に、水溶性の樹脂、例えばポリビニルホスホン酸、スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体、ポリアクリル酸、水溶性金属塩（例えば硼酸亜鉛）もしくは、黄色染料、アミン塩等を下塗りしたものも好適である。

【0116】さらに特開平7-159983号に開示されているようなラジカルによって付加反応を起こし得る官能基を共有結合させたゾルゲル処理基板も好適に用いられる。

【0117】その他好ましい例として、任意の支持体上に表面層として耐水性の親水性層を設けたものも上げることができる。この様な表面層としては例えばUS3055295や、特開昭56-13168号記載の無機顔料と結着剤とからなる層、特開平9-80744記載の親水性膨潤層、特表平8-507727記載の酸化チタン、ポリビニルアルコール、珪酸類からなるゾルゲル膜等を上げる事ができる。

【0118】これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とするために施される以外に、その上に設けられる光重合性組成物の有害な反応を防ぐため、かつ感光層の密着性の向上等のために施されるものである。

【0119】〔保護層〕本発明の望ましい様態である、走査露光用平版印刷版においては、通常、露光を大気中で行うため、光重合性組成物の層の上に、さらに、保護層を設ける事が好ましい。保護層は、感光層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素、や塩基性物質等の低分子化合物の感光層への混入を防止し、大気中での露光を可能とする。従って、この様な保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、さらに、露光に用いる光の透過性は実質阻害せず、感光層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できる事が望ましい。

【0120】この様な、保護層に関する工夫が従来よりなされており、米国特許第3,458,311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。保護層に使用できる材料としては例えば、比較的、結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いる事がよく、具体的に、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが知られているが、これらの内、ポリビニルアルコールを主成分として用いる事が、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、およびアセタールで置換されていても良い。また、同様に一部が他の共重合成分を有していても良い。

【0121】ポリビニルアルコールの具体例としては71~100%加水分解され、分子量が300から2400の範囲のものをあげる事ができる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等があげられる。

【0122】保護層の成分（PVAの選択、添加剤の使用）、塗布量は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用するPVAの加水分解率が高い程（保護層中の未置換ビニルアルコール単位含有率が高い程）、膜厚が厚い程酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。しかしながら、極端に酸素遮断性を高めると、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じたり、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。また、画像部との密着性や、耐傷性も版の取り扱い

上極めて重要である。即ち、水溶性ポリマーからなる親



水性の層を親油性の重合層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。

【0123】これに対し、これら2層間の接着性を改すべく種々の提案がなされている。たとえば米国特許第292、501号、米国特許第44、563号には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョンまたは水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを20~60重量%混合し、重合層の上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明における保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用する事ができる。このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3,458,311号、特開昭55-49-7-29号に詳しく記載されている。

【0124】さらに、保護層に他の機能を付与する事もできる。例えば、露光に使う、350nmから450nmの光の透過性に優れ、かつ500nm以上の光を効率良く吸収しうる、着色剤（水溶性染料等）の添加により、感度低下を起こすことなく、セーフライト適性をさらに高める事ができる。

【0125】本発明の感光性組成物を用いた感光材料を画像形成材料として使用する際には、通常、画像露光したのち、現像液で感光層の未露光部を除去し、画像を得る。これらの光重合性組成物を平版印刷版の作成に使用する際の好ましい現像液としては、特公昭57-7427号に記載されているような現像液が挙げられ、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタケイ酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水などのような無機アルカリ剤やモノエタノールアミンまたはジエタノールアミンなどのような有機アルカリ剤の水溶液が適当である。このようなアルカリ溶液の濃度が0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%になるように添加される。

【0126】また、このようなアルカリ性水溶液には、必要に応じて界面活性剤やベンジルアルコール、2-フェノキシエタノール、2-ブトキシエタノールのような有機溶媒を少量含むことができる。例えば、米国特許第3375171号および同第3615480号に記載されているものを挙げることができる。さらに、特開昭50-26601号、同58-54341号、特公昭56-39464号、同56-42860号の各公報に記載されている現像液も優れている。

【0127】その他、本発明の感光性組成物を用いた平版印刷版用原版の製版プロセスとしては、必要に応じ、露光前、露光中、露光から現像までの間に、全面を加熱しても良い。この様な加熱により、感光層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上、や、感度の安定

化といった利点が生じ得る。さらに、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは、全面露光を行う事も有効である。通常現像前の加熱は150℃以下の穏和な条件で行う事が好ましい。温度が高すぎると、非画像部迄がかぶってしまう等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は200~500℃の範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる。

【0128】本発明の感光性組成物を用いた走査露光平版印刷版の露光方法は、公知の方法を制限なく用いる事ができる。望ましい、光源の波長は350nmから450nmであり、具体的にはInGaAs系半導体レーザーが好適である。露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等の何れでも良い。また、本発明の感光性組成物は、高い水溶性のものを使用する事で、中性の水や弱アルカリ水に可溶とすることもできるが、この様な構成の平版印刷版用原版は印刷機上に装填後、機上で露光-現像といった方式を行う事もできる。

【0129】350nm~450nmの入手可能なレーザー光源としては以下のものを利用することができる。ガスレーザーとして、Arイオンレーザー（364nm、351nm、10mW~1W）、Krイオンレーザー（356nm、351nm、10mW~1W）、He-Cdレーザー（441nm、325nm、1mW~100mW）、固体レーザーとして、Nd:YAG（YVO<sub>4</sub>）とSHG結晶×2回の組み合わせ（355nm、5mW~1W）、Cr:LiSAFとSHG結晶の組み合わせ（430nm、10mW）、

【0130】半導体レーザー系として、KNbO<sub>3</sub>リング共振器（430nm、30mW）、導波型波長変換素子とAlGaAs、InGaAs半導体の組み合わせ（380nm~450nm、5mW~100mW）、導波型波長変換素子とAlGaInP、AlGaAs半導体の組み合わせ（300nm~350nm、5mW~100mW）、AlGaInN（350nm~450nm、5mW~30mW）、その他、パルスレーザーとしてN<sub>2</sub>レーザー（337nm、パルス0.1~1.0mJ）、XeF（351nm、パルス10~250mJ）等が使用される。

【0131】特にこの中でAlGaInN半導体レーザー（市販InGaAs系半導体レーザー400~410nm、5~30mW）が波長特性、コストの面で好適である。

【0132】また走査露光方式の平版印刷版露光装置としては、露光機構として内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式があり、光源としては上記光源の中で連続発振可能なものが好ましく利用することができる。現実的には感材感度と製版時間の関係で、以下の

露光装置が特に好ましい。

【0133】・内面ドラム方式で総出力20mW以上の半導体レーザーとなる様に、ガスレーザーあるいは固体レーザー光源を1個以上使用するシングルビーム〜トリプルビームの露光装置

・フラットベッド方式で総出力20mW以上となる様に、半導体レーザー、ガスレーザーあるいは固体レーザーを1個以上使用したマルチビーム(1〜10本)の露光装置

・外面ドラム方式で総出力20mW以上となる様に、半導体レーザー、ガスレーザーあるいは固体レーザーを1個以上使用したマルチビーム(1〜9本)の露光装置

・外面ドラム方式で総出力20mW以上となる様に、半導体レーザーあるいは固体レーザーを1個以上使用したマルチビーム(10本以上)の露光装置

【0134】以上のようなレーザー直描型の平版印刷版においては、一般に感材感度 $X$  ( $J/cm^2$ )、感材の露光面積 $S$  ( $cm^2$ )、レーザー光源1個のパワー $q$  ( $W$ )、レーザー本数 $n$ 、全露光時間 $t$  ( $s$ )との間に式(eq 1)が成立する。

$$X \cdot S = n \cdot q \cdot t \quad \text{--- (eq 1)}$$

【0136】i) 内面ドラム(シングルビーム)方式の場合

レーザー回転数 $f$  (ラジアン/ $s$ )、感材の副走査長 $L_x$  ( $cm$ )、解像度 $Z$  (ドット/ $cm$ )、全露光時間 $t$  ( $s$ )の間には一般的に式(eq 2)が成立する。

$$f \cdot Z \cdot t = L_x \quad \text{--- (eq 2)}$$

【0138】

ii) 外面ドラム(マルチビーム)方式の場合  
ドラム回転数 $F$  (ラジアン/ $s$ )、感材の副走査長 $L_x$  ( $cm$ )、解像度 $Z$  (ドット/ $cm$ )、全露光時間 $t$  ( $s$ )、ビーム数( $n$ )の間には一般的に式(eq 3)が成立する。

$$F \cdot Z \cdot n \cdot t = L_x \quad \text{--- (eq 3)}$$

【0140】

iii) フラットヘッド(マルチビーム)方式の場合  
ポリゴンミラーの回転数 $H$  (ラジアン/ $s$ )、感材の副走査長 $L_x$  ( $cm$ )、解像度 $Z$  (ドット/ $cm$ )、全露光時間 $t$  ( $s$ )、ビーム数( $n$ )の間には一般的に式(eq 4)が成立する。

$$F \cdot Z \cdot n \cdot t = L_x \quad \text{--- (eq 4)}$$

【0142】実際の印刷版に要求される解像度(2560dpi)、版サイズ(A1/B1、副走査長42inch)、20枚/1時間程度の露光条件と本発明の感光

ゾルーゲル反応液  
テトラエチルシリケート

性組成物の感光特性(感光波長、感度:約0.1mJ/ $cm^2$ )を上記式に代入することで、本発明の感光性組成物を用いた感材においては総出力20mW以上のレーザーを用いたマルチビーム露光方式との組み合わせが特に好ましいことが理解できる。さらに操作性、コスト等を掛け合わせるにより外面ドラム方式の半導体レーザーマルチビーム(10本以上)露光装置との組み合わせが最も好ましいことになる。

【0143】また、本発明の感光性組成物に対するその他の露光光線としては、超高压、高压、中压、低压の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、可視および紫外の各種レーザーランプ、蛍光灯、タングステン灯、太陽光等も使用できる。また、本発明の感光性組成物の用途としては走査露光用平版印刷版の他、広く、光硬化樹脂の用途として知られるものに制限なく適用できる。例えば、必要に応じカチオン重合性化合物と併用した液状の感光性組成物に適用することで、高感度な光造形用材料が得られる。また、光重合にとまなう、屈折率の変化を利用し、ホログラム材料とすることもできる。光重合に伴う、表面の粘着性の変化を利用して様々な転写材料(剥離感材、トナー現像感材等)にも応用できる。マイクロカプセルの光硬化にも適用できる。フォトレジスト等の電子材料製造、インクや塗料、接着剤等の光硬化樹脂材料にも応用できる。

【0144】

【実施例】以下、実施例によって更に具体的に本発明を説明するが、勿論本発明の範囲は、これらによって限定されるものではない。

30 【実施例1〜7、比較例1〜6】

(支持体の調製) 厚さ0.3mmのアルミニウム板を10重量%水酸化ナトリウムに60℃で25秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後20重量%硝酸で中和洗浄し、次いで水洗した。これを正弦波の交番波形電流を用いて1重量%硝酸水溶液中で300クーロン/ $dm^2$ の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。引き続いて1重量%水酸化ナトリウム水溶液中に40℃で5秒間浸漬後30重量%の硫酸水溶液中に浸漬し、60℃で40秒間デスマット処理した後、20重量%硫酸水溶液中、電流密度2A/ $dm^2$ において、陽極酸化皮膜の厚さが2.7g/ $m^2$ になるように、2分間陽極酸化処理した。その表面粗さを測定したところ、0.3 $\mu m$ (JIS B0601によるRa表示)であった。

【0145】このように処理された基板の裏面に下記のゾルーゲル反応液をバーコーターで塗布し100℃で1分間乾燥し、乾燥後の塗布量が70mg/ $m^2$ のバックコート層を設けた支持体を作成した。

【0146】

47

水

メタノール

リン酸

【0147】上記成分を混合、攪拌すると約5分で発熱が開始した。60分間反応させた後、以下に示す液を加

ピロガロールホルムアルデヒド縮合樹脂（分子量2000）

ジメチルフタレート

フッ素系界面活性剤

（N-ブチルペルフルオロオクタンスルホンアミドエチルアクリレート／

ポリオキシエチレンアクリレート共重合体：分子量2万）

メタノールシリカゾル（日産化学工業（株）製、メタノール30重量％）

48

20重量部

15重量部

0.05重量部

えることによりバックコート塗布液を調製した。

【0148】

4重量部

5重量部

0.7重量部

メタノール

【0149】（感光層の調製）このように処理されたアルミニウム板上に、下記組成の光重合性組成物を乾燥塗布量が1.0g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、80℃、2

分間乾燥させ感光層を形成させた。

【0150】

・ペンタエリスリトールテトラアクリレート

15g

・アリルメタクリレート／メタクリル酸共重合体  
（共重合モル比83／17）

2.0g

・光重合開始系（表1中に記載）

増感色素

アシルホスフィン化合物

共増感剤

・フッ素系ノニオン界面活性剤（F-177P）

0.02g

・熱重合禁止剤N-ニトロソフェニルヒドロキシル

0.01g

・着色顔料分散物

2.0g

（顔料分散物の組成）

組成：Pigment Blue 15：6 15重量部

アリルメタクリレート／メタクリル酸共重合体

（共重合モル比83／17） 10重量部

シクロヘキサノン 5重量部

メトキシプロピルアセテート 20重量部

プロピレングリコールモノメチルエーテル

40重量部

・メチルエチルケトン

20.0g

・プロピレングリコールモノメチルエーテル

20.0g

【0151】（保護層の調製）この感光層上にポリビニルアルコール（ケン化度98モル％、重合度550）の3重量％の水溶液を乾燥塗布重量が2g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃で2分間乾燥した。

【0152】（感光性、セーフライト適性の評価）この様に得られた感材上に、富士写真フイルム（株）製の富士ステップガイド（ΔD=0.15で不連続的に透過光学濃度に変化するグレースケール）を密着させ、光学フィルター（ケンコーBP-40）を通したキセノンランプを用い、既知の露光エネルギーとなるように露光を行っ

た。光学フィルターとしては、短波半導体レーザへの露光適性を見積もる目的で、400nmのモノクロミク的な光で露光が可能なケンコーBP-40を用いた。その後、下記組成の現像液に25℃、10秒間浸漬し、現像を行い、画像が完全に除去される最高の段数から感度（クリア感度）を算出した（表1）。ここで、クリア感度とは、画像の形成に最低限必要なエネルギーを表し、この値が低いほど高感度である。

【0153】

【表1】

(表1)

	開始系(光重合層全固形分に対する添加量、wt%)			クリア感度 mJ/cm <sup>2</sup>
	増感色素	アシルホスフィン化合物	共増感剤	
実施例1	E10(1.0)	AP-2(1.0)	H2(5.0)	0.2
実施例2	E17(1.3)	AP-1(1.8)	B3(5.0)	0.1
実施例3	D13(1.1)	AP-1(1.2)	無し	0.2
実施例4	F12(1.0)	AP-3(2.8)	B3(10)	0.3
実施例5	D1(0.9)	AP-1(0.5)	無し	0.2
実施例6	E15(1.2)	AP-4(1.8)	無し	0.2
実施例7	E23(1.2)	AP-3(0.9)	無し	0.3
比較例1	D1(2.5)	無し	無し	画像形成せず
比較例2	無し	AP-1(1.8)	無し	1.8
比較例3	無し	AP-1(2.8)	B1(5.0)	1.2
比較例4	D22(0.9)	AP-1(0.5)	無し	1.0
比較例5	D21(1.2)	AP-4(1.8)	無し	1.6
比較例6	D23(1.2)	AP-3(0.9)	無し	1.8

【0154】表1に示すように、本発明の平版印刷版は非常に高感度であり、走査露光方式に十分な感度を示す。また、本発明の開始系は増感色素を使用しない場合に比較して、高感度であり、特にアシルホスフィンの添

1 K ケイ酸カリウム

3.0 重量部

水酸化カリウム

1.5 重量部

下記式の化合物(ペレックスNBL; (花王アトラス(株)製))

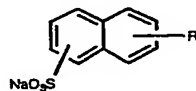
0.2 重量部

水

95.3 重量部

【0156】

【化17】



(式1)

【0157】式中、RはHまたはC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>を表す。

【0158】〔実施例8～15、比較例7〕以下の手順で平版印刷版を作製し、印刷性能を評価した。結果を表2に示す。

「支持体の前処理」厚さ0.3mmの材質1Sのアルミニウム板を8号ナイロンブラシと800メッシュのパミストンの水懸濁液を用い、その表面を砂目だてした後、よく水で洗浄した。10重量%水酸化ナトリウムに70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後、20重量%硝酸で中和洗浄し、次いで水洗した。これをV<sub>i</sub>=12.7Vの条件で、正弦波の交番波形電流を用いて1重量%硝酸水溶液中で300クーロン/dm<sup>2</sup>の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ、0.45μm(JIS B06

(感光液)

付加重合性化合物(表2中に記載の化合物)

1.5g

バインダーポリマー(表2中に記載の化合物)

2.0g

増感色素(表2中に記載の化合物)

0.1g

活性剤(表2中に記載の化合物)

0.1g

共増感剤(表2中に記載の化合物)

0.3g

加量が少ない場合においても、十分な感度を示す。なお、上記実施例1～7、比較例1～6で用いた現像液は、下記組成からなるpH13の水溶液である。

【0155】

重量部

重量部

重量部

01によるRa表示)であった。

【0159】「支持体表面の親水化処理」上記の支持体を、3号ケイ酸ソーダ(SiO<sub>2</sub>=28～30%、Na<sub>2</sub>O=9～10%、Fe=0.02%以下)の2.5重量%、pH=11.2、70℃の水溶液に13秒浸漬し、続いて水洗した。表面の蛍光X線分析により求めた、Si元素量から、表面シリケート量は10mg/m<sup>2</sup>と求められた。

【0160】「中間層の塗設」上記の親水化支持体表面上に、フェニルホスホン酸の塗布量が20mg/m<sup>2</sup>となるように、下記(A)に示す組成の塗布液を調製し、ホイラーにて180rpmの条件で塗布後、80℃で30秒間乾燥させた。

【0161】(中間層塗布液A)

フェニルホスホン酸 0.07g～1.4g

メタノール 200g

【0162】「感光層の塗設」上記中間層を設けた支持体上に、下記組成の感光液を調製し、塗布量が1.0～2.0g/m<sup>2</sup>になるように、ホイラーで塗布し、100℃で1分間乾燥させた。

【0163】

## 着色顔料分散物

2.0 g

(顔料分散物の組成)

Pigment Blue	15 : 6	15重量部
アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体	10重量部	
(共重合モル比83/17)熱重合		
シクロヘキサノン		15重量部
メトキシプロピルアセテート		20重量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル		40重量部

熱重合禁止剤 (N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩

0.01 g

界面活性剤 (大日本インキ化学工業 (株) 製、メガファックF-177)

0.02 g

メチルエチルケトン

20.0 g

プロピレングリコールモノメチルエーテル

20.0 g

【0164】「保護層の塗設」この感光層上にポリビニルアルコール (ケン化度98モル%、重合度550) の3重量%の水溶液を乾燥塗布重量が2 g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃で2分間乾燥した。

EOS-G (N) を使用した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすればはじめた枚数によって耐刷性を調べた。数字が多きほど耐刷性が良い。

【0165】「平版印刷版原版の露光」上記のようにして得られた平版印刷版原版を光源として、400 nmの単色光を用い、版面露光エネルギー密度200 μJ/cm<sup>2</sup>となる様に露光パワーを調節し、ベタ画像露光および、175線/インチ、1%刻みで1から99%となる網点画像露光、を行った。

【0168】「網点耐刷性強制試験」印刷機としてローランド社製R201を使用し、インキとして大日本インキ社製GEOS-G (N) を使用した。印刷開始から5000枚目に富士写真フイルム (株) 製PSプレートクリナーCL-2を印刷用スポンジにしみこませ、網点部を拭き、版面のインキを洗浄した。その後、10,000枚印刷を行い、印刷物における網点の版飛びの有無を目視で観察した。

【0166】「現像/製版」富士写真フイルム (株) 製自動現像機LP-850に所定の現像液 (表2中に記載) と富士写真フイルム (株) 製フィニッシャーFP-2Wをそれぞれ仕込み現像液温度30℃、現像時間18秒の条件で露光済みの版を、現像/製版し、平版印刷版を得た。

【0169】「汚れ性試験」印刷機としてローランド社製R201を使用し、インキとして大日本インキ社製GEOS-G (S) を使用した。非画像部 (未露光部) の印刷物を観察し、汚れ性を評価した。

【0167】「耐刷性試験」印刷機としてローランド社製R201を使用し、インキとして大日本インキ社製G

【0170】

【表2】

(表2)

No.	付加重合性化合物	ポリマー	感光層				印刷性能			
			モノマー	重合度	スフィン	割合	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	露光部	露光部耐	露光部耐
実施例8	M-1	B-1	D-1	AP-1	H-4	1.5	DV-1	100,000	良好	良好
実施例9	M-2	B-1	F-12	AP-2	H-2	2	DV-2	70,000	良好	良好
実施例10	M-2	B-3	E-3	AP-3	H-3	1.8	DV-3	200,000	良好	良好
実施例11	M-1	B-2	F-13	AP-4	H-1	2.5	DV-1	80,000	良好	良好
実施例12	M-1	B-1	E-15	AP-1	H-2	1	DV-1	70,000	良好	良好
実施例13	M-2	B-3	E-17	AP-2	H-2	1	DV-3	50,000	良好	良好
実施例14	M-2	B-3	D-8	AP-2	H-4	2.5	DV-3	50,000	良好	良好
実施例15	M-2	B-1	D-13	AP-1	H-3	1.8	DV-1	80,000	良好	良好
比較例7	M-1	B-1	D-13	無し	H-1	1.5	DV-1	露光部耐	露光部耐	良好

【0171】 (表2中の付加重合性化合物)

(M-1)

ペンタエルスリトールテトラアクリレート

(新中村化学工業 (株) 製; NKエステルA-TMM T)

(M-2)

グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー

(共栄社化学 (株) 製; UA101H)

【0172】 (表1中のバインダーポリマー)

(B-1)

50 アリルメタクリレート/メタクリル酸/N-イソプロピル

ルアクリルアミド

(共重合モル比67/13/20)

NaOH滴定により求めた実測酸価: 1.15 meq/g

GPC測定より求めた重量平均分子量: 13万

(B-2)

アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 (共重合モル比83/17)

NaOH滴定により求めた実測酸価: 1.55 meq/g

GPC測定より求めた重量平均分子量: 12.5万

(B-3)

下記ジイソシアネートとジオールの縮重合物であるポリウレタン樹脂

4,4'-ジフェニルメタンジイソイソシネート (MDI)

ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI)

ポリプロピレングリコール、重量平均分子量1000

(PPG1000)

2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニックアシッド (DMPA)

共重合モル比 (MDI/HMDI/PPG1000/D

MPA) 40/10/15/35

10 NaOH滴定により求めた実測酸価: 1.05 meq/g

GPC測定より求めた重量平均分子量: 4.5万

[0173]

(表2中の現像液)

(DV-1)

下記組成からなるpH1.0の水溶液

モノエタノールアミン 0.1 重量部

トリエタノールアミン 1.5 重量部

下記式1の化合物 (ベレックスNBL; 花王アトラス (株) 製)

4.0 重量部

下記式2の化合物 (ニューコールB4SN; 日本乳化剤 (株) 製)

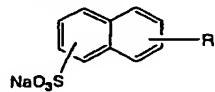
2.5 重量部

下記式3の化合物 0.2 重量部

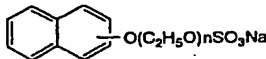
水 91.7 重量部

[0174]

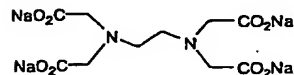
[化18]



(式1)



(式2)



(式3)

[0175] (式中、RはHまたはC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>を表し、nは約4 (平均値) である。)

[0176]

(DV-2)

下記組成からなるpH1.0の水溶液

炭酸水素ナトリウム 1.2 重量部

炭酸ナトリウム 0.8 重量部

上記式1の化合物 (ベレックスNBL; 花王アトラス (株) 製)

3.0 重量部

上記式2の化合物 (ニューコールB4SN; 日本乳化剤 (株) 製)

2.0 重量部

上記式3の化合物 0.2 重量部

水 92.8 重量部

【0177】

(DV-3)

下記組成からなるpH13の水溶液

1Kケイ酸カリウム	3.0	重量部
水酸化カリウム	1.5	重量部
前記式3の化合物	0.2	重量部
水	95.3	重量部

【0178】表2から明らかな様に、本発明による平版印刷版は走査露光により高い生産性をもって製版可能な条件、即ち、非常に低エネルギーの露光条件によっても、優れた平版印刷版を提供する。一方、本発明の開始系を用いない、比較例7では、実用可能な平版印刷版は得られなかった。

【0179】〔実施例16〕光開始系を下記のような組成に変え、光重合層の膜厚を1.5g/m<sup>2</sup>に変えた以外は実施例1～6と同様に、平版印刷版原版を調製した。

【0180】

光開始系	光重合層全固形分中の含有量
増感色素 D20	1.2wt%
チタノセン T-2	1.5wt%
共増感剤 H-1	7.0wt%

【0181】得られた平版印刷版原版に対し、発振波長400nmのInGa<sub>N</sub>系半導体レーザを用い、版面でのビーム系25μm、露光エネルギー密度0.2mJ/

(表3)

セーフライ	発光の短波	作業性
白色灯	400nm	良好。
黄色灯	520nm	製版作業上十分な明るさである。
オレンジ灯	570nm	かなり暗く、作業しにくい。作業になれるまでに時間を要する。
赤色灯	600nm	非常に暗く、作業には熟練を要する。

【0185】この様に、作業性を考慮すると黄色灯が望まれ、黄色灯下での取り扱い可能な感材は、少なくとも520nm、望ましく490nmより長波での感光性が低い必要があるが、本発明の色素群は400nm付近に吸収極大を持つために、この点でも利点を持つ。

光開始系	光重合層全固形分中の含有量
増感色素 D20	1.5wt%
チタノセン T-2	1.5wt%
共増感剤 H-1	5.0wt%

【0188】得られた平版印刷版原版に対し、発振波長400nmのInGa<sub>N</sub>系半導体レーザを用い、版面でのビーム系25μm、露光エネルギー密度0.15mJ/cm<sup>2</sup>となる条件で、走査露光を行った。次に、版を100℃で、10秒間加熱後、先述の現像処理を実施した。視認性に優れた、青色の画像を有する平版印刷版が得られた。得られた版を、さらに、300℃で5分間加熱後、ハイデルベルグ社KOR-D機を用い、オフセッ

cm<sup>2</sup>となる条件で、走査露光を行った。次に、版を100℃で、10秒間加熱後、先述の現像処理を実施した。視認性に優れた、青色の画像を有する平版印刷版が得られた。得られた版を用い、ハイデルベルグ社KOR-D機を用い、オフセット印刷を実施したところ、画像濃度、汚れ性に優れた印刷物を5万枚以上得ることができた。

【0182】〔実施例17〕実施例16の版を、湿度65%、45℃の強制保存条件下で3日間保存後、実施例16と同様に、製版・印刷を実施した。実施例16と同様の良好な結果が得られた。

【0183】〔実施例18〕一般的に用いられる、セーフライトの発光強度分布を測定し、短波側での発光強度分布の立ち上がる位置（短波端）を測定した。また、それぞれのセーフライト下での作業性を評価した。結果を表3に示す。

【0184】

【表3】

【0186】〔実施例19〕光開始系を下記のような組成に変え、光重合層の膜厚を2.0g/m<sup>2</sup>に変えた以外は実施例16と同様に、平版印刷版原版を調製した。

【0187】

ト印刷を実施したところ、画像濃度、汚れ性に優れた印刷物を20万枚以上得ることができた。

【0189】〔実施例20〕実施例19の版を露光前に黄色灯下に30分間さらした後、全く同様に製版・印刷を実施した。実施例19と全く同様の良好な結果が得られた。

【0190】〔比較例8〕実施例16において増感色素をD1（極大吸収波長409nm）からDR-4（極大



吸収波長500nm)に変えた以外は、実施例16と同様にして平版印刷版原版を調製した。得られた平版印刷版原版を、実施例16と同様に、発振波長400nmのInGaAs系半導体レーザを用いて製版してみたところ、色素による増感作用は見られなかった。また、得られた平版印刷版原版を実施例20と同様にして、露光前に黄色灯下に30分間さらした後、全く同様に製版・印刷を実施したところ、全面ベタとなり、カブリが発生した。

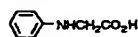
【0191】〔比較例9〕実施例16においてアシルホスフィン(AP-1)をチタノセン(H-5)に変えた以外は、実施例16と同様にして平版印刷版原版を調製した。得られた平版印刷版原版を、実施例16と同様に、発振波長400nmのInGaAs系半導体レーザを用いて製版してみたところ、高感度な印刷版(クリア感

度:  $0.1 \text{ mJ/cm}^2$ ) が得られたが、得られた平版印刷版原版を実施例20と同様にして、露光前に黄色灯下に30分間さらした後、全く同様に製版・印刷を実施したところ、全面ベタとなり、カブリが発生した。

【0192】〔比較例10〕実施例16と同様にして平版印刷版原版を調製した。得られた平版印刷版原版を、発振波長400nmのInGaAs系半導体レーザの替わりに発振波長530nmのFD-YAGレーザを用いた以外は実施例16と同様に製版してみたところ、アシルホスフィン、増感色素、共に530nmにおける吸収が無いいため、画像流れとなった。なお、本実施例中の増感色素は本明細書中に例示したものであり、その他の化合物の構造は以下の通りである。

【0193】

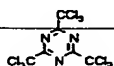
【化19】



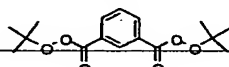
(H1)



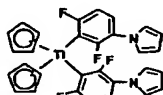
(H2)



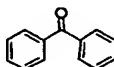
(H3)



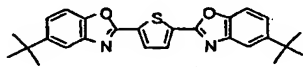
(H4)



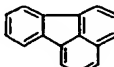
(H5)



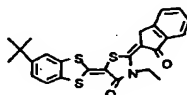
(DR-1)



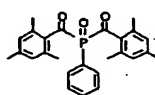
(DR-2)



(DR-3)



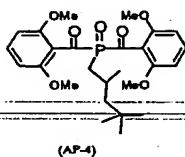
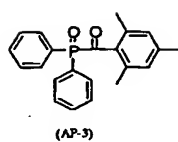
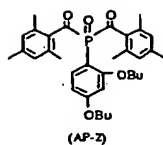
(DR-4)



(AP-1)

【0194】

【化20】



## 【0195】

【発明の効果】本発明の感光性組成物は、平版印刷版用原版の感光層に用いることにより InGa<sub>n</sub>N の様な短波長の半導体レーザによる走査露光に適した十分な感度を有し、かつ耐刷性・汚れ性に優れた平版印刷版を得ることができる。本発明の感光性組成物を感光層に用いた走

査露光用平版印刷版は黄色灯下でのカブリが著しく改良されており、版を取り扱う作業性が大幅に改善することができる。本発明の感光性組成物は 350～450 nm の波長に対して優れた感度を有すると同時に、非常に保存安定性に優れたものであって、産業界に寄与するところ大である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AB03 AB17 AC01 AC08  
BC14 BC15 BE07 BE10 BG00  
CA09 CA35 CA41 CA42 CB41  
2H096 AA07 AA27 BA05 BA06 BA11  
EA02 EA04 EA23  
4J011 QA02 QA03 QA06 QA12 QA13  
QA17 QA27 QB14 QB16 QB19  
RA03 RA08 SA64 SA78 SA84  
SA88 TA01 TA03 TA05 UA01  
VA01 WA01 WA02 WA05 WA06

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**